# METHOD FOR PRODUCING AQUEOUS DISPERSION OF WATER- AND OIL-REPELLING AGENT

Patent number: JP2001158877

Publication date: 2001-06-12

JP2001158877 (A)

Also published as:

Inventor: ENOMOTO KOJI; FUKUMORI MASAKI; AGA TSUKASA

Applicant: DAIKIN IND LTD

Classification:

- international: C09K3/18; C08L33/14; D06M15/277

- european:

Application number: JP19990343230 19991202

Priority number(s):

# Abstract of **JP2001158877**

characterized by using a polymerization initiator comprising a water-soluble azo compound hydrochloride SOLUTION: This method for producing the water- and oil-repelling aqueous dispersion containing the copolymerizable compound capable of being copolymerized with the homopolymer or copolymer, is PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a method for producing a water- and oil-repelling aqueous perfluoroalkenyl group and an acrylic acid group or methcyrlic acid group or their copolymer with a homopolymer or copolymer of a polymerizable compound having a perfluoroalkyl group or dispersion having a good water- and oil-repellency and excellent storage stability. or sulfate having a polymerization initiation temperature of <=50 deg.C.

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

(19)日本国特許庁(JP)

# (12)公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2001-158877A) (P2001-158877A) (43)公開日 平成13年6月12日(2001.6.12)

(51) Int. C1. 7

識別記号

FI C09K 3/18 テーマコード(参考)

C 0 9 K 3/18 C 0 8 L 33/14

102

CO8L 33/14

4H020 4J002

D 0 6 M 15/277

D 0 6 M 15/277

4L033

審査請求 未請求 請求項の数3

平成11年12月2日(1999.12:2)

OL

(全8頁)

(21)出願番号

(22)出願日

特願平11-343230

(71)出願人 000002853

ダイキン工業株式会社

102

大阪府大阪市北区中崎西2丁目4番12号 梅

田センタービル

(72) 発明者 榎本 孝司

大阪府摂津市西一津屋1番1号 ダイキンエ

業株式会社淀川製作所内

(72)発明者 福森 正樹

大阪府摂津市西一津屋1番1号 ダイキンエ

業株式会社淀川製作所内

(74)代理人 100062144

弁理士 肯山 葆 (外1名)

最終頁に続く

# (54) 【発明の名称】 撥水撥油剤水性分散液の製造方法

# (57)【要約】

【課題】 良好な撥水撥油性および優れた貯蔵安定性を 有する撥水撥油剤水性分散液の製造方法を提供する。

【解決手段】 パーフルオロアルキル基もしくはパーフルオロアルケニル基およびアクリル酸基もしくはメタクリル酸基を有する重合性化合物の少なくとも1種のホモ重合体もしくは共重合体またはそれらと共重合可能な重合性化合物との共重合体を、重合開始温度が50℃以下である水溶性アゾ系の塩酸塩もしくは硫酸塩である重合開始剤を用いて重合する。

10

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 パーフルオロアルキル基もしくはパーフ. ルオロアルケニル基およびアクリル酸基もしくはメタクリル酸基を有する重合性化合物の少なくとも1種のホモ重合体もしくは共重合体またはそれらと共重合可能な重合性化合物との共重合体を含有してなる、製造時に固形分濃度が30~60重量%の範囲である撥水撥油剤水性分散液の製造方法であって、重合開始温度が50℃以下である水溶性アゾ系の塩酸塩もしくは硫酸塩である重合開始剤を用いることを特徴とする方法。

【請求項2】 重合開始温度が50℃以下である水溶性アゾ系の塩酸塩もしくは硫酸塩である重合開始剤を用いて得られる、パーフルオロアルキル基もしくはパーフルオロアルケニル基およびアクリル酸基もしくはメタクリル酸基を有する重合性化合物の少なくとも1種のホモ重合体もしくは共重合体またはそれらと共重合可能な重合性化合物との共重合体を含有してなる撥水撥油剤水性分散液であって、製造時に固形分濃度が30~60重量%の範囲である事を特徴とする撥水撥油剤水性分散液。

【請求項3】 請求項2に記載の分散液で繊維製品を処理する繊維製品の加工法。

### 【発明の詳細な説明】

### [0001]

【発明の属する技術分野】本発明は、パーフルオロアルキル基もしくはパーフルオロアルケニル基およびアクリル酸基もしくはメタクリル酸基を有する重合性化合物の重合体を成分とする、各種の繊維に接水撥油性を付与する撥水撥油剤水性分散液の乳化重合製造方法に関する。

### [0002]

【従来の技術】パーフルオロアルキル基もしくはパーフ 30 ルオロアルケニル基およびアクリル酸基もしくはメタクリル酸基を有する重合性化合物の重合体が繊維織物の撥水撥油剤として有用であることは知られており、特に該重合体を乳化剤により水性媒体中に分散せしめた水性分散液が工業用に広く使用されている。しかし、従来の水性分散液は高い固形分濃度で製造した場合優れた貯蔵安定性を有さず、30重量%以下での乳化重合にて製造していた。

### [0003]

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、優れ 40 た貯蔵安定性を有する撥水撥油性水性分散液を高い固形 分濃度で製造し提供することにある。

# [0004]

【課題を解決するための手段】本発明は、パーフルオロアルキル基もしくはパーフルオロアルケニル基およびアクリル酸基もしくはメタクリル酸基を有する重合性化合物の少なくとも1種のホモ重合体もしくは共重合体またはそれらと共重合可能な重合性化合物との共重合体を含有してなる、製造時に固形分濃度が30~60重量%の範囲である撥水撥油剤水性分散液の製造方法であって、

重合開始温度が50℃以下である水溶性アゾ系の塩酸塩 もしくは硫酸塩である重合開始剤を用いることを特徴と する方法を提供する。

【0005】また、本発明は、重合開始温度が50℃以下である水溶性アゾ系の塩酸塩もしくは硫酸塩である重合開始剤を用いて得られる、パーフルオロアルキル基もしくはパーフルオロアルケニル基およびアクリル酸基もしくはメタクリル酸基を有する重合性化合物の少なくとも1種のホモ重合体もしくは共重合体またはそれらと共重合可能な重合性化合物との共重合体を含有してなる撥水撥油剤水性分散液であって、製造時に固形分濃度が30~60重量%の範囲である事を特徴とする撥水撥油剤水性分散液も提供する。

【0006】重合体において、パーフルオロアルキル基もしくはパーフルオロアルケニル基およびアクリル酸基もしくはメタクリル酸基を有する重合性化合物と共重合可能な他の重合性化合物との共重合体において、パーフルオロアルキル基もしくはパーフルオロアルケニル基およびアクリル酸基もしくはメタクリル酸基を有する重合性化合物が共重合体に対して少なくとも25重量%であり、好ましくは少なくとも40重量%であってよい。

【0007】パーフルオロアルキル基もしくはパーフルオロアルケニル基およびアクリル酸基もしくはメタクリル酸基を有する重合性化合物の例として、式:

### 【化1】

$$R^{1}$$

$$Rf-SO_{2}-NR^{2}OCOCR^{3}=CH_{2}$$
(1)

$$Rf-(CH_2)_nOCOCR^3=CH_2$$
 (2)

$$\begin{array}{c|c}
R^{1} \\
\hline
Rf-CO-NR^{2}OCOCR^{3}=CH_{2}
\end{array}$$
(3)

【0008】[式中、Rfは炭素数3~21のパーフルオロアルキル基またはパーフルオロアルケニル基、R<sup>1</sup>は

水素または炭素数1~10のアルキル基、R2は炭素数 1~10のアルキレン基、R3は水素またはメチル基、。 Ar は置換基を有することもあるアリール基、n は1~ 10の整数を表わす。]で示される (メタ) アクリレー トを挙げることができる。

【0009】さらに具体的には、

 $CF_3(CF_2)_7(CH_2)OCOCH=CH_2$  $CF_3(CF_2)_6(CH_2)OCOC(CH_3) = CH_2$  $(CF_3)_2CF(CF_2)_6(CH_2)_2OCOCH=CH_2$  $CF_3(CF_2)_7(CH_2)_2OCOC(CH_3) = CH_2$  $CF_3(CF_2)_7(CH_2)_2OCOCH=CH_2$  $CF_3(CF_2)_7SO_2N(CH_3)(CH_2)_2OCOCH=C$ H<sub>2</sub>、

 $CF_3(CF_2)_7SO_2N(C_2H_5)(CH_2)_2OCOC(C$  $H_3) = C H_2$ 

 $(CF_3)_2CF(CF_2)_6CH_2CH(OCOCH_3)CH_2O$  $COC(CH_3)=CH_2$ 

 $(CF_3)_2CF(CF_2)_6CH_2CH(OH)CH_2OCOCH$  $=CH_2$ 

[0010]

【化2】

$$C_9F_{17}$$
-O-COCH=CH<sub>2</sub>O-COCH=CH<sub>2</sub>

$$C_6F_{11}$$
-O-COC(CH<sub>3</sub>)=CH<sub>2</sub>

を例示することができる。

【0011】他の共重合可能な重合性化合物には種々の ものがあるが、例示すると、(1)アクリル酸およびメタ 30 クリル酸ならびにこれらのメチル、エチル、ブチル、イ ソブチル、tーブチル、プロピル、2-エチルヘキシ ル、ヘキシル、デシル、ラウリル、ステアリル、イソボ ルニル、βーヒドロキシエチル、グリシジルエステル、 フェニル、ベンジル、4ーシアノフェニルエステル類、 (2)酢酸、プロピオン酸、カプリル酸、ラウリル酸、ス テアリン酸等の脂肪酸のビニルエステル類、(3)スチレ ン、αーメチルスチレン、 p-メチルスチレン等のスチ レン系化合物、(4)フッ化ビニル、塩化ビニル、臭化ビ ニル、フッ化ビニリデン、塩化ビニリデン等のハロゲン 40 【0016】カチオン系界面活性剤には、ドデシルトリ 化ビニルまたはビニリデン化合物類、(5)ヘプタン酸ア リル、カプリル酸アリル、カプロン酸アリル等の脂肪族 のアリルエステル類、(6)ビニルメチルケトン、ビニル エチルケトン等のビニルアルキルケトン類、(7) Nーメ チルアクリルアミド、Nーメチロールメタクリルアミド 等のアクリルアミド類および(8)2,3-ジクロロ-1, 3ープタジエン、イソプレン等のジエン類などを例示で

【0012】本発明において用いる重合開始剤は、重合 開始温度が50℃以下である水溶性アン系の塩酸塩もし 50

くは硫酸塩である。重合開始温度とは、重合開始剤が水 (または有機溶媒、例えばアルコール) 中において10 時間で半減する温度である。重合開始温度は、50℃以 下、例えば30~50℃であってよい。水溶性アソ系の 塩酸塩もしくは硫酸塩は、アソ基およびイミダソリニル 基を有する化合物の塩酸塩もしくは硫酸塩であってよ い。イミダゾリニル基は、置換(例えば、メチル置換) であっても、非置換であってもよい。

【0013】 重合開始剤の具体例として、以下のものが 10 挙げられる。

【化3】

· 2, 2' -アゾピス 〔2- (2-イミダソ゚リン-2-イル) プロパン〕 ジハイト゚ロク ロライト

【化4】

2, 2'-アソ\*ヒ\*ス [2- (5-メチル-2-イミタ\*ソ\*リン-2-イル) プロハ\*ン] シ\* ハイト・ロクロライト・

【化5】

2,2'-アソ\*ヒ\*ス [2- (2-イミタ\*ソ\*リン-2-イル) プロパン] ジスルフェート シェルイト・ルート

【0014】重合開始剤の量は、重合体を形成するモノ マー100重量部に対して0.01~2.0重量部、例 えば0.1~1.0重量部であってよい。

【0015】重合体を分散するために使用される界面活 性剤は、ノニオン系界面活性剤、アニオン系界面活性剤 およびカチオン系界面活性剤のいずれであってもよい。 界面活性剤は、カチオン系界面活性剤とノニオン系界面 活性剤の混合物を含んでもよい。

メチルアンモニウムアセテート、トリメチルテトラデシ ルアンモニウムクロライド、ヘキサデシルトリメチルア ンモニウムプロマイド、トリメチルオクタデシルアンモ ニウムクロライド(ステアリルトリメチルアンモニウム ·クロライド)、ベヘニルトリメチルアンモニウムクロラ イド、(ドデシルメチルベンジル)トリメチルアンモニウ ムクロライド、ジドデシルジメチルアンモニウムクロラ イド、ジオクタデシルジメチルアンモニウムクロライ ド、ベンジルドデシルジメチルアンモニウムクロライ ド、ベンジルテトラデシルジメチルアンモニウムクロラ

イド、ベンジルオクタデシルジメチルアンモニウムクロ ライド、メチルドデシルジ(ヒドロポリオキシエチレン) アンモニウムクロライド、ベンジルドデシルジ(ヒドロ ポリオキシエチレン)アンモニウムクロライド、N-[2-(ジエチルアミノ)エチル]オレアミド塩酸塩が包含され

【0017】ノニオン系界面活性剤には、エチレンオキ シドとヘキシルフェノール、イソオクチルフェノール、 ヘキサデカノール、オレイン酸、アルカン (C12-C16) チオール、ソルビタンモノ脂肪酸 (C7-C19) またはアルキル (C12-C18) アミンなどとの縮合生成 物が包含される。

【0018】カチオン系界面活性剤とノニオン系界面活 性剤との重量比は、1:9~9:1、例えば、1:9~ 5:5であってよい。界面活性剤の量は重合体100重 量部当たり0.01~30重量部、例えば1~20重量 部であってよい。

【0019】重合体を分散する有機溶剤の例は、アセト ン、メチルエチルケトンのごときケトン類、エチレング リコール、ポリエチレングリコールのごときエチレング 20 リコール誘導体および、ポリエチレングリコールモノメ チルエーテル、ポリエチレングリコールジメチルエーテ ル、ポリエチレングリコールモノブチルエーテルのごと きエチレングリコール誘導体のアルキルエーテル類、プ ロピレングリコール、ジプロピレングリコール、ポリプ ロピレングリコールのごときプロピレングリコール誘導 体、シクロデキストリン、デキストリンのごときポリエ ーテル類、酢酸メチル、酢酸エチルのごときエステル類 である。有機溶剤の量は重合体100重量部当たり5~ 200重量部、例えば10~100重量部、特に20~ 30 80重量部であってよい。

【0020】本発明の分散液を製造するには、重合開始 剤および界面活性剤の存在下で重合性化合物を、有機溶 剤を加えた水中で乳化重合して、重合体の乳濁液を得 る。必要に応じて、乳濁液に、水および/または界面活 性剤を加える。重合温度は、40~90℃、例えば45 ~60℃、例示すれば(重合開始剤の重合開始温度-1 0℃)~(重合開始剤の重合開始温度+10℃)、特に (重合開始剤の重合開始温度-2℃)~(重合開始剤の 重合開始温度+5℃)であってよい。重合時間は、0. 5~20時間、例えば2~10時間であってよい。

【0021】撥水撥油剤水性分散液の製造方法におい て、従来は重合開始温度50℃以上の重合開始剤を使用 していたが、50℃以上ではモノマー乳化液の安定性が\* \*悪く、特に固形分30%以上の濃度では重合後貯蔵安定 性に劣る事があった。本発明において重合開始温度50 ℃以下の重合開始剤を使用することによって、乳化及び 重合時の温度を低くすることができ、30~60重量% の高い固形分濃度の貯蔵安定性に優れた製品を製造する ことが可能になる。

【0022】本発明の分散液を適用する適当な基体は、 フィルム、繊維、糸、織布、カーペット、紙ならびに天 然重合体物質や変性された天然重合体物質や合成重合体 10 物質から得られたフィラメント、繊維あるいは糸で作ら れた製品である。基体は、繊維、糸または布の形態であ る繊維製品であることが好ましい。

【0023】本発明の分散液を基体に適用するには、塗 布、浸漬、吹きつけ、パッデイング、ロール被覆あるい はこれらの方法の組み合せによるのが望ましい。基体を この浴でパッドし、次に普通絞りロールで過剰の液を除 いて乾燥吸収(基体上の乾燥重合体の重量)が基体の約 0.01~1重量%となるようにする。次いで処理基体 を100~200℃に加熱するのがよい。

### [0024]

【実施例】以下に実施例および比較例を示し、本発明を 更に詳しく説明する。特性は、次のようにして測定し

### 貯蔵安定性

水性分散液(固形分30重量%)を、40℃で3ヶ月保 存し、沈降の発生を観察する。

〇: 全く沈降なし

わずかに沈降あり

× : 多く沈降あり

# 撥水撥油性

重合体分散液を固形分濃度が0.08重量%になるよう 水で希釈して処理液を調製する。ポリエステル布を処理 液に浸漬し、マングルで絞って、ウェットピックアップ 65%とし、100℃で2分間乾燥し、160℃で1分 間熱処理した後に、処理布の撥水撥油性を評価する。

【0025】 撥水性は JIS-L-1092のスプレー 法による撥水性No. (下記表1参照)をもって表す。撥 油性はAATCC-TM118によって下記表2に示す 試験溶液を試験布上、2箇所に数滴たらし、30秒後の 浸透状態を観察し、浸漬を示さない試験溶液が与える機 油性の最高点を撥油性とする。

[0026]

【表1】

|            | 表1               |  |
|------------|------------------|--|
|            |                  |  |
| <b>ร</b> ์ | 表面に付着湿潤のないもの     |  |
| 4          | 表面にわずかに付着湿潤を示すもの |  |
| 3          | 表面に部分的湿潤を示すもの    |  |
| 2          | 表面に湿潤を示すもの       |  |

### 表面全体に湿潤を示すもの

[0027]

# \* \*【表2】

### 表2

|   | 試験溶液        | 表面張力 (dyne/cm、25℃) |
|---|-------------|--------------------|
| 8 | nーヘプタン      | 20.0               |
| 7 | nーオクタン      | 21.8               |
| 6 | nーデカン       | 23.5               |
| 5 | nードデカン      | 25.0               |
| 4 | nーテトラデカン    | 26.7               |
| 3 | nーヘキサデカン    | 27.3               |
| 2 | nーヘキサデカン35/ | 29.6               |
|   | ヌジョール65混合溶  | 液                  |
| 1 | ヌジョール       | 31.2               |
| 0 | 1に及ばないもの    |                    |

### 【0028】 <u>実施例1</u>

1 Lオートクレープに $C_nF_{2n+1}CH_2CH_2OCOCH=CH_2$  (n=6、8、10、12、14の混合物; n の平均8) 100g、ステアリルアクリレート48g、 N-メチロールアクリルアミド2g、純水357g、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル30g、酢酸 200.3g、ステアリルトリメチルアンモニウムクロライド5g、ポリオキシエチレンラウリルエーテル10gを入れ、攪拌下に60 $\mathbb C$ で15分間、超音波で乳化分散させた。乳化後44 $\mathbb C$ に冷却し、2、2'-アゾビス[2-(2-イミダゾリンー2-イル)プロパン]ジハイドロクロライド1.0gを添加し、3時間反応させ、撥水撥油剤水性分散液を調製した。撥水撥油剤水性分散液について、貯蔵安定性および撥水撥油性を評価した。結果を表6に示す。

### 【0029】 実施例2~8

表3に示すように、実施例1におけるモノマーの種類、 カチオン系界面活性剤の種類、ノニオン系界面活性剤、 重合開始剤の種類、有機溶剤の種類と量ならびに重合温 度および時間を変える以外は実施例1と同様に操作を行 った。重合温度および時間は、実施例 2 では 4 4  $\mathbb{C}$  および 3 時間、実施例 3 では 4 4  $\mathbb{C}$  および 3 時間、実施例 5 では 4 7  $\mathbb{C}$  および 3 時間、実施例 6 では 4 4  $\mathbb{C}$  および 5 時間、実施例 7 では 4 4  $\mathbb{C}$  および 5 時間、実施例 8 では 4 4  $\mathbb{C}$  および 5 時間、実施例 8 では 4 4  $\mathbb{C}$  および 3 時間 であった。

### 【0030】比較例1~8

表4に示すように、実施例1におけるモノマーの種類、カチオン系界面活性剤の種類、ノニオン系界面活性剤、重合開始剤の種類、有機溶剤の種類と量ならびに重合温度および時間を変える以外は実施例1と同様に操作を行った。重合温度および時間は、比較例1では56℃および3時間、比較例2では56℃および3時間、比較例3では61℃および3時間、比較例4では80℃および3時間、比較例5では61℃および3時間、比較例7では56℃および5時間、比較例8では56℃および3時間であった。

[0031]

【表3】

, 30

10

表3

|            |              |                    | *                 |               |     |          |
|------------|--------------|--------------------|-------------------|---------------|-----|----------|
| 1          | 仕込みモノマー組成    | ノニオン系界             | カチオン系界面活          | 有機溶剤          | 固形分 | 重合開始和    |
| 1          | 71.39 50 ( ) | 面活性剤               | 性剤                |               | 濃度  | (10時間で半減 |
| 100        | 仕込量(g)       | 仕込量 (g)            | 仕込量 (g)           | 仕込量(g)        | (%) | する温度)    |
| 実施例        | FA/StA/N-MAM | ま リオキシエチレンラウ       | ステアリルトリメチルアンモニウム  | シブ pt レング リコ  | 3 0 | 表5 A     |
| 1          |              | リルエーテル             | クロライト             | ールモノメチルエーテル   |     | ~        |
|            | =100/48/2    | =10                | = 5               | =30           |     | (44℃)    |
| 実施例        | FA/StA/N-MAM | ま リオキシエチレンステ       | ステブリルトリメチルアンモニウム  | ダブロピレング Yコ    | 50  | 表5 A     |
| 2          |              | <b>アリルエーテル</b>     | クロライト             | ールモノナチルエーテル   |     | 77.71    |
|            | =100/48/2    | =10                | = 5               | =35           |     | (44℃)    |
| 実施例        | FA/StA/N-MAM |                    | ステアリルトリメチルアンモニウム  | シブロピレンクリコ     | 60  | 表 5 A    |
| 3          |              | アリルエーテル            | クロライト             | ールモノノチルエーテル   |     |          |
| FIRE BUT   | =100/48/2    | = 1 0              | = 5               | =40           |     | (44℃)    |
| 実施例        | FA/StA/CHPMA | ま リオキシエチレンラウ       | ステブリルトリメチルアンモニウム  | プロと レンク リコール  | 5 0 | 表5 B     |
| 4          |              | リルエーテル             | クロライト             |               |     | ~-~      |
| 29 12 12 1 | =100/48/2    | = 8                | = 6               | <b>=90</b>    |     | (41℃)    |
| 実施例        | FA/StA/N-MAM | ま リオキシエチレンラウ       | ^ 'YY NN F YNY XF | シブロピレングリコ     | 50  | 表5 C     |
| 5          |              | リルエーテル             | ルアンモニウムクロライト      | -//           |     |          |
| -          | =100/48/2    | =13                | = 2               | =70           |     | (47℃)    |
| 実施例        | FA/VC1/2EHMA | オ リオキシエチレンオレ       |                   | トリフ・ロヒ・レンク・リコ | 40  | 表5 A     |
| 6          | /CHPMA       | イルエーテル             | ウムクロライト           | -1/           |     |          |
| Class Sor  | =100/40/8/2  | =10                | = 5               | =45           |     | (4 4°C)  |
| 実施例        | FA/VCI/2EHMA |                    | ステプリルトリンチハブンモニウム  | アセトン          | 40  | 表 5 A    |
| 1 7 1      | /N-MAM       | リルユーテル             | クロライト。            |               |     |          |
| CHARLE PET | =100/40/8/2  | =14                | = 6               | =20           | i   | (4 4°C)  |
| 実施例        | FA/StMA/2EHM | <b>ポリオキシエチレンラウ</b> | シ ステアリルシ メチルアンモニ  | メチルエチルケーン     | 50  | 表5 A     |
| 8          | A/DAAM       | リルエーテル             | クムクロライト           |               |     |          |
| <u> </u>   | =100/40/8/2  | =11                | =6                | = 3 0         | 1   | (44℃)    |

[0032]

表 4

\*20\*【表4】

|   | A 11 2                      |              |                       |               | :   |               |
|---|-----------------------------|--------------|-----------------------|---------------|-----|---------------|
| 1                                       | 仕込みモノマー組成                   | ノニオン系界       | カチオン系界面活              | 有機容剤          | 固形分 | 重合開始和         |
| 1                                       |                             | 面活性剤         | 性剤                    |               | 漫座  | (10時間で半       |
|   | 仕込量(g)                      | 仕込量 (g)      | 仕込量 (g)               | 仕込量(g)        | (%) | 減する温度)        |
| 比較例                                     | FA/StA/N-MAM                | な りょうシェテレンステ | ステアリルトリメチルアンモニウム      | シブロピレングリコ     | 40  | 表50           |
| 1                                       |                             | アリルエーテル      | クロライト                 | ールモノメチルエーテル   |     | 200           |
| 11 44 40                                | =100/48/2                   | =10          | = 5                   | = 3.5         |     | (56℃)         |
| 比較例                                     | FA/StA/N-MAM                | ま りまもシエチレンステ | ステアリルトリメチャアンモニウム      | シブロピレングリコ     | 50  | 表 5 D         |
| 2                                       |                             | アリルエーテル      | クロライト                 | ールモノメチルエーテル   |     | 5,10          |
| CL-SA-F-I                               | =100/48/2                   | =10          | <u>= 5</u>            | =40           |     | (56℃)         |
| 比較例                                     | FA/StA/CHPMA                |              |                       | ブ ロヒ レング リコール | 50  | 表 5 E         |
| 3                                       | -100/10/0                   | 3Nエーラル       | クロライト                 |               |     |               |
| U. Se for                               | =100/48/2                   | =8           | = 6                   | =90.          |     | (61℃)         |
| 比較例                                     | FA/StA/N-MAM                | ホ リオキシエチレンラウ | ヘンジャト・デジルジッチ          | シ゚ブ゚ロピレンク゚リコ  | 50  | 表5F           |
| 4 5                                     | -100/10/0                   | リルエーテル       | <i>い</i> アンモニウムクロライト* | ~ <i>)</i> /  |     |               |
| LL the FCI                              | =100/48/2                   | = 13         | = 2                   | = 70          |     | (80℃)         |
| 比較例                                     | FA/VC1/2EHMA                | ホ リオキシエチレンオレ |                       | トリアロピレングリコ    | 40  | 表 5 E         |
| 5                                       | CHPMA                       | イルエーテル       | ウムクロライト*              | <i>J</i> v    |     |               |
| 比較例                                     | =100/40/8/2                 | =10          | = 5                   | =45           |     | (61℃)         |
| 1 4 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 | FA/VCI/2EHMA                |              | ステアリルトリメチルアンモニウム      | アセトン          | 3 0 | 表 5 F         |
| 0                                       | N-MAM                       | リルエーテル       | クロライト・                |               |     |               |
| 比較例                                     | =100/40/8/2                 | = 14         | = 6                   | = 20          |     | <u>(80°C)</u> |
| ル数列                                     | FA/StMA/2EHM                |              |                       | メチルエチルケトン     | 40  | 表 5 D         |
| '                                       | A/DAAM<br>= 100/40/8/2      | リルエーテル       | ウムクロライト               |               |     |               |
| 比較例                                     | -100/40/8/2<br>FA/S+MA/N MA | = 1 1        | = 6                   | =30           |     | (56℃)         |
| 8                                       | FA/S tMA/N-MA               |              | シ ステアリルン メチルアンモニ      | アセトン          | 50  | 表50           |
|   | = 100/48/2                  | イルエーテル       | ウムクロライト・              |               |     |               |
|   | -100/48/2                   | = 15         | = 7                   | <u>=2</u> 5   | · 1 | (56℃)         |

【0033】表3および表4におけるモノマーの略号は 40 DAAM:ダイアセトンアクリルアミド 以下の化合物を示す。

StA:ステアリルアクリレート

StMA:ステアリルメタクリレート

2EHMA: 2-エチルヘキシルメタクリレート

**VC1:塩化ビニル** 

N-MAM: N-メチロールアクリルアミド

CHPMA: 3-クロロ-2-ヒドロキシプロピルメタ

クリレート

ポリオキシエチレンラウリルエーテル:エチレンオキシ

ド付加モル数平均21個のラウリルエーテル

ポリオキシエチレンステアリルエーテル:エチレンオキ

シド付加モル数平均20個のステアリルエーテル

ポリオキシエチレンオレイルエーテル:エチレンオキシ

ド付加モル数平均20個のオレイルエーテル

[0034]

【表5】

| - |   |
|---|---|
|   | 1 |
| r | T |

|    |                 |                      |                                      |                   | _                                   |                                  |   | <del></del>              |                                      |                               | -                                  |  |             |                           |                             |                          |                         |                      |                      |       |
|----|-----------------|----------------------|--------------------------------------|-------------------|-------------------------------------|----------------------------------|---|--------------------------|--------------------------------------|-------------------------------|------------------------------------|--|-------------|---------------------------|-----------------------------|--------------------------|-------------------------|----------------------|----------------------|-------|
|    | 水中において<br>10時間で | 半減する温度               | #<br>#<br>)                          |                   | 41%                                 |                                  | •   | 474                      | •                                    | •                             | 5.6%                               | •<br>•<br>•                            |             | 6.1%                      |                             | 30 g                     | )<br>)                  | •.                   |                      |       |
|    | 構造式             | CH, CH, 33           | Ĭ<br>Z<br>J                          | CH <sub>3</sub> N | N CH <sub>3</sub> CH <sub>3</sub> N | C-C-N-N-C-C'                     | CH <sub>3</sub> CH <sub>3</sub> N CH <sub>3</sub> | CH, CH, N.               |                                      | CH; CH, N . 2H <sub>2</sub> O | CH <sub>3</sub> CH <sub>3</sub> NH | \\\\\\\\\\\\\\\\\\\\\\\\\\\\\\\\\\\\\\ | CH, CH, NH, | N CH, CH, N               |                             | CH, CH, O                |                         | How /                | NH CH, CH, NH-CCH2OH | СН20Н |
|    |                 | 2                    |                                      | `ZE<br>_          | 7                                   |                                  | G. E. H.  | 2                        |                                      | YH<br>J                       | E                                  |  | NgH         |                           |                             |                          | HOCH                    |                      | HOCH,C—NH            | носн  |
|    | 重合開始剤名称         | 2.2'-7" 1.7 (2- (2-4 | (VA-044) p. y. yy-2-1h) 7. nr. y] y. | Mt. 110771.       | 2, 2' -7" L" X (2- (5-14            | (VA-041)   N-2-イミタ・ソ・リン-2-イル) 7。 | ロバン」ゲハイドロクロライド                                    | 2, 2' -7" 2" 1 (2- (2-4) | (VA-046B)   サ・ソ・リン-2-イル) 7" ロハ・ソ] ジ・ | スルフェートジ・ハイト・レート               | 2, 2' -Ty* t* x (2-xfN)" 11        | ヒオグジン) ゲイトロカ                           | •           | 2, 2' -77' t' x (2- (2-4) | (VA-061) タ゚ソ゚リン-2-イル) プロパン) | 2, 2' -7y L' X (2-171-N- | [1, 1-t' 7 (th' nty)fu) | -2-七十 44公子4] 7 0七 七7 | Y:\'}                |       |
| 表5 | 重合開始<br>剤略号     | K                    | (VA-044)                             |                   | В                                   | (VA-041)                         |   | ပ                        | (VA-046B)                            |                               | Ω                                  | (020)                                  |             | Ð                         | (VA-061)                    | <u>.</u><br>تا           | (VA-080)                |                      | -                    |       |

[0035]

【表6】

13

表 8

|       | 貯蔵安定性試験 | <b>搬水</b> 排 | <b>使油性</b> |
|-------|---------|-------------|------------|
| •     |         | ' 撥水        | 接油         |
| 実施例1  | 0 .     | 5           | 6          |
| 実施例 2 | 0       | 5           | 5          |
| 実施例3  | 0       | 5           | 5          |
| 実施例4  | 0       | 5           | 5          |
| 実施例 5 | . 0     | 5           | 4          |
| 実施例 6 | 0       | 5           | 6          |
| 実施例 7 | 0       | 5           | 6          |
| 実施例8  | 0       | 5           | 6          |
| 比較例1  | Δ       | 5           | 5          |
| 比較例 2 | ×       | 5           | 4          |
| 比較例3  | Δ       | 4           | 4          |
| 比較例4  | ×       | 3           | 3          |
| 比較例 5 | ×       | 5           | 5          |
| 比較例 6 | ×       | 3           | 2          |
| 比較例7  | ×       | 4           | 4          |
| 比較例8  | ×       | 5           | 5          |

[0036]

\*な撥水撥油性および優れた貯蔵安定性を有している。

【発明の効果】本発明の撥水撥油剤水性分散液は、良好\*

# フロントページの続き

(72)発明者 阿賀 司

大阪府摂津市西一津屋1番1号 ダイキン 工業株式会社淀川製作所内 Fターム(参考) 4H020 BA13

4J002 BC071 BC091 BD031 BD101

BD111 BD131 BD141 BE051

BF011 BG011 BG041 BG051

BG061 BG071 BG081 BG091

BG131 BL011 BL021 GD00

GK02 HA08

4L033 AB01 AC03 AC04 CA22